

УДК 546.57

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-90-93

*А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков***КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПЕКТИНА И ХИТОЗАНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: asozerin@vstu.ru

Методом рН-метрического титрования определены степень деацилирования хитозана (100 %), степень ацилирования пектина (20 %) и их показатели характеристических констант диссоциации 5,94 и 5,10, соответственно. Показано, что порог растворимости хитозана CS5 соответствует степени ионизации аминок групп равной 22 %. Установлено, что показатель константы диссоциации хитозана увеличивается с ростом степени диссоциации, а у пектина не зависит от степени диссоциации.

Ключевые слова: хитозан, пектин.

Разработка гидрогелевых материалов на основе хитозана и пектина представляет особый интерес. Данные материалы могут обладать биологической активностью и способностью к биодegradации, что положительно сказывается при их применении в составе лечебных средств [1–7].

Наиболее простым способом получения гидрогелей является смешение растворов двух полимеров, содержащих функциональные группы, способные взаимодействовать между собой, например, аминные у хитозана и карбоксильные у пектина.

В результате, противоположно заряженные группы полиэлектролитов образуют межцепные ионные связи, что приводит к образованию интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК). Степень завершенности данной реакции (отношение числа образовавшихся солевых связей к максимально возможному) оказывает существенное влияние на физико-химические свойства ИПЭК. Когда хотя бы один из полиэлектролитов является слабым, то степень завершенности реакции оказывается зависимой от рН раствора и для ее расчета необходимо знать величины эффективных констант диссоциации поликислоты (пектина) и полиоснования (хитозан) [8]. Величины констант диссоциации хитозана и пектина зависят от молекулярной массы и степени ацилирования и деацилирования соответствующих полиэлектролитов [9; 10].

Целью работы является определение степени ацилирования, деацилирования и констант диссоциации пектина и хитозана, которые будут использоваться для получения ИПЭК.

Экспериментальная часть

В работе использовали хитозан марки CS5 G.T.C. BioCorporation Китай, яблочный пектин марки Unipectine XPP 240, Швейцария, HCl 0,1 моль/л стандарт-титр (ООО «Экрос-Аналитика»), NaOH марки х.ч. ОАО «ВЕКТОН».

Пектин и хитозан перед приготовлением водных растворов были отмыты от низкомолекулярных продуктов методом диализа и лиофильно высушены.

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

рН-метрическое титрование водных растворов пектина и хитозана раствором NaOH концентрацией 0,1051 моль/л проводили с помощью рН-метра HANNA (США). Для определения рН раствора использовали комбинированный стеклянный электрод HI 1053 В (США).

Обсуждение результатов

Известно, что растворимость хитозана (ХЗ) в воде связана со степенью ионизации аминных групп [9]. Для ионизации макромолекул хитозана использовали соляную кислоту, которую добавляли в избытке, равном 1,4, по отношению к концентрации элементарных звеньев хитозана. Такой избыток кислоты был взят для достижения максимальной возможной степени ионизации аминок групп хитозана. Полученный раствор смеси хитозана с соляной кислотой

© Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А., 2023.

* Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

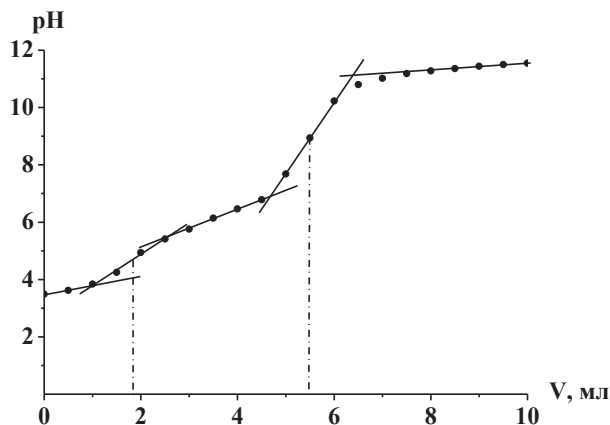


Рис. 1. Кривая pH-метрического титрования 50 мл водного раствора смеси хитозана концентрацией 0,01 моль/л и HCl концентрацией 0,014 моль/л раствором NaOH концентрацией 0,1051 моль/л

был в дальнейшем использован для определения степени деацилирования и константы диссоциации ХЗ методом pH-метрического титрования.

На кривой титрования смеси хитозана с соляной кислотой (рис. 1) можно выделить два скачка титрования.

Первый (объем титранта $V_1 = 1,85$ мл, $pH = 4,71$) соответствует титрованию избытка HCl, второй (объем титранта $V_2 = 5,48$ мл, $pH = 8,93$) – титрованию аминогрупп в хитозане.

По данным pH-метрического титрования (см. таблицу) был проведен анализ распределения катионов гидроксония между аминогруппами хитозана и растворителем.

Распределение катионов гидроксония между аминогруппами хитозана и растворителем

Количество элементарных звеньев ХЗ, моль	Количество добавленной HCl, моль	Количество NaOH на титрование HCl, моль	Количество NaOH на титрование аминогрупп ХЗ, моль	Суммарное количество NaOH, моль
$5,00 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$

Из данных материального баланса, разность между исходным количеством HCl и количеством NaOH, пошедшего на титрование избытка HCl в растворе, соответствует количеству аминогрупп в ХЗ, равному $5,06 \cdot 10^{-4}$ моль (с учетом погрешности метода). Тогда степень деацилирования (СД) ХЗ равна $СД = \frac{5,06 \cdot 10^{-4}}{5,00 \cdot 10^{-4}} \times 100 \%$, что практически соответствует 100 %. Однако на титрование аминогрупп ХЗ пошло $3,88 \cdot 10^{-4}$ моль NaOH, что соответствует 78 % от общего количества аминогрупп. В процессе титрования, при достижении $pH = 6,50$ наблюдали образование осадка ХЗ и при достижении второй точки эквивалентности ($pH = 8,93$) весь ХЗ перешел в осадок, и оставшиеся ионизованные аминогруппы не могут далее участвовать в титровании. Следовательно, порог растворимости ХЗ марки CS5 соответствует 22 % ионизованных аминогрупп.

Для определения степени ацилирования и константы диссоциации пектина было также проведено pH-метрическое титрование водного раствора пектина (рис. 2). Форма кривой pH-метрического титрования пектина соответствует титрованию слабых низкомолекулярных кислот.

Точка эквивалентности соответствует объему титранта $V = 1,95$ мл и $pH = 8,36$, что также можно объяснить титрованием слабой низко-

молекулярной кислоты. Такой вид кривой может свидетельствовать о слабом полиэлектролитном эффекте. Степень ацилирования (СА) пектина, рассчитанная по концентрации карбоксильных групп, составила 20 %.

Определение характеристических показателей констант диссоциации хитозана и пектина проводили по методике [11].

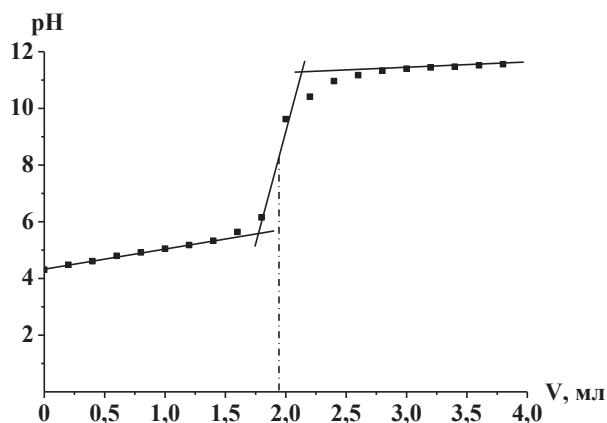


Рис. 2. Кривая pH-метрического титрования 50 мл водного раствора пектина концентрацией 0,01 моль/л раствором NaOH концентрацией 0,1051 моль/л

Для хитозана приняли, что в точке, соответствующей началу титрования аминогрупп ХЗ ($pH = 4,71$), степень диссоциации $\alpha = 0$, а в точке, соответствующей концу титрования ХЗ ($pH = 8,93$), $\alpha = 0,78$ (рис. 1).

В случае пектина степень диссоциации карбоксильных групп $\alpha = 0$ в точке начала титрования при $\text{pH} = 4,30$, а в точке эквивалентности при $\text{pH} = 8,36$ $\alpha = 1$.

Константы диссоциации при различных степенях диссоциации для хитозана и пектина (рис. 3) рассчитывали по уравнению Гендерсона – Хассельбаха $\text{pK}_a = \text{pH} - \lg(\alpha/(1-\alpha))$.

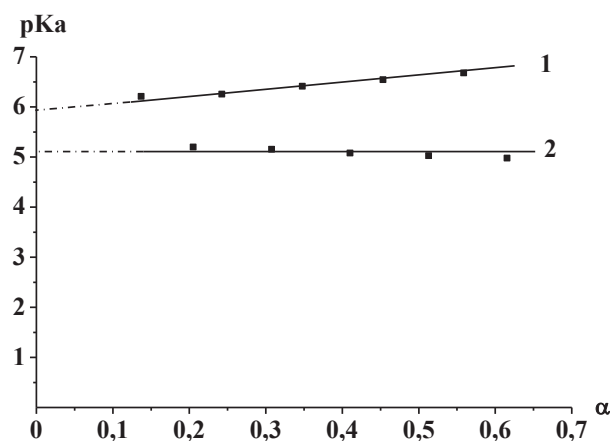


Рис. 3. Зависимость показателя константы диссоциации от степени диссоциации полиэлектролита:
1 – хитозан; 2 – пектин

Зависимость показателя константы диссоциации аминокислот хитозана (рис. 3, кривая 1) линейна и тангенс угла наклона прямой положительный, что свидетельствует о том, что по мере увеличения степени диссоциации аминокислот показатель константы диссоциации увеличивается, то есть затрудняется диссоциация. Точка пересечения прямой с осью ординат соответствует значению характеристическому показателю константы диссоциации аминокислот хитозана $\text{pK}_a^{\text{хар}} = 5,94$.

Зависимость показателя константы диссоциации карбоксильных групп от степени диссоциации пектина (рис. 3, кривая 2) линейная, тангенс угла наклона практически равен нулю. Показатель константы диссоциации $\text{pK}_a = 5,10$ не зависит от степени диссоциации, что может быть связано с невысокой степенью ацилирования пектина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Patenaude, M. Injectable, Mixed natural-synthetic polymer hydrogels with modular properties / M. Patenaude, T. Hoare // *Biomacromolecules*. – 2012. – V. 13. – P. 369–378.
2. Bhattarai, N. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery / N. Bhattarai, J. Gunn, M. Zhang // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2010. – V. 62. – P. 83–99.
3. Краюхина, М. А. Полиэлектролитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение / М. А. Кра-

юхина, Н. А. Самойлова, И. А. Ямсков // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77. – С. 854–872.

4. Хотимченко, Ю. С. Фармакология некрахмальных полисахаридов / Ю. С. Хотимченко, И. М. Ермак, А. Е. Бедняк // *Вестник ДВО РАН*. – 2005. – № 1. – С. 72–81.

5. Renard, C.M.G.C. Pectins in mild alkaline conditions: β -elimination and kinetics of demethylation / C.M.G.C. Renard, J.-F. Thibault // *Progress in Biotechnology*. – 1996. – V. 14. – P. 603–608.

6. Abuajah, C. Functional components and medicinal properties of food: a review / C. Abuajah, A. C. Ogbonna, C. M. Osuji // *Journal of Food Science and Technology*. – 2015. – V. 52. – P. 2522–2529.

7. Schols, H. A. Complex pectins: Structure elucidation using enzymes / H. A. Schols, A.G.J. Voragen // *Progress in Biotechnology*. – 1996. – V. 14. – P. 3–19.

8. Кабанов, В. А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполимерных комплексов / В. А. Кабанов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1994. – Т. 36. – № 2. – С. 183–192.

9. Sorlier, P. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan / P. Sorlier, A. Denuzie`re, Ch. Viton, A. Domard // *Biomacromolecules*. – 2001. – V. 2. – P. 765–772.

10. Мударисова, Р. Х. Особенности образования комплексов яблочный пектин-фармакофор с катионами кобальта (II) / Р. Х. Мударисова, А. Ф. Сагитова, О. С. Куковинец // *Журнал общей химии*. – 2019. – Т. 89, № 7. – С. 1079–1084.

11. Антипина, А. Д. Методические разработки к практическим работам по полиэлектролитам / А. Д. Антипина. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 34 с.

REFERENCES

1. Patenaude, M. Injectable, Mixed natural-synthetic polymer hydrogels with modular properties / M. Patenaude, T. Hoare // *Biomacromolecules*. – 2012. – V. 13. – P. 369–378.
2. Bhattarai, N. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery / N. Bhattarai, J. Gunn, M. Zhang // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2010. – V. 62. – P. 83–99.
3. Krayukhina, M. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan: formation, properties and applications / M. A. Krayukhina, N.A. Samoilova, I.A. Yamskov *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – V. 77. – № 9. – P. 799–813.
4. Khotimchenko, Yu. S. Pharmacology of non-starch polysaccharides / Yu.S. Khotimchenko, I.M. Ermak, A.E. Bednyak // *Bulletin of the far eastern branch of the RAS*. – 2005. – No. 1. – P. 72–81.
5. Renard, C.M.G.C. Pectins in mild alkaline conditions: β -elimination and kinetics of demethylation / C.M.G.C. Renard, J.-F. Thibault // *Progress in Biotechnology*. – 1996. – V. 14. – P. 603–608.
6. Abuajah, C. Functional components and medicinal properties of food: a review / C. Abuajah, A.C. Ogbonna, C.M. Osuji // *Journal of Food Science and Technology*. – 2015. – V. 52. – P. 2522–2529.
7. Schols, H. A. Complex pectins: Structure elucidation using enzymes / H.A. Schols, A.G.J. Voragen // *Progress in Biotechnology*. – 1996. – V. 14. – P. 3–19.
8. Kabanov, V. A. Physico-chemical foundations and prospects for the use of soluble interpolymer complexes / V. A. Kabanov // *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Series A*. – 1994. – T.36. – No. 2. – P.183–192.
9. Sorlier, P. Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan / P. So-

rier, A. Denuzie`re, Ch. Viton, A. Domard // *Biomacromolecules*. – 2001. – V. 2. – P. 765–772.

10. *Mudarisova, R. K.* Features of Cobalt(II) Complexes Formation with Pharmacophore-Modified Apple Pectin / R. K. Mudarisova, A. F. Sagitova, O. S. Kukovinets, // *Rus-*

sian Journal of General Chemistry. – 2019. – Vol. 89, No. 7. – P. 1433–1437.

11. *Antipina, A. D.* Methodological developments for practical work on polyelectrolytes. M.: Moscow State University Publishing House, 1988, 34 p.

A. S. Ozerin, F. S. Radchenko, I. A. Novakov

ACID-BASE EQUILIBRIA OF PECTIN AND CHITOSAN IN AQUEOUS SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

Abstract. Using the pH-metric titration method, the degree of deacylation of chitosan was determined to be 100 % and the degree of acylation of pectin was 20 % and their characteristic dissociation constants were 5.94 and 5.10, respectively. It has been shown that the solubility threshold of chitosan CS5 corresponds to the degree of ionization of amino groups equal to 22 %. It has been established that the dissociation constant of chitosan increases with increasing degree of dissociation, while for pectin it does not depend on the degree of dissociation.

Keywords: chitosan, pectin.